

ФОТОХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Глущенко О.О., ст. гр.ТНР-11дм, Сканцев Д.Ю, ст. гр.ТНР-16дм

Науковий керівник - к.т.н., доц. Кравченко І.В.

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Україна

Важливою проблемою сьогодення є скорочення споживання природного газу у хімічній промисловості. Мета роботи полягає в розробці технології отримання нітратної кислоти, де вихідною сировиною є не коштовний аміак, для утворення якого використовують водень, отриманий конверсією метану, а атмосферне повітря.

Зв'язування азоту може здійснюватись фотохімічно в атмосфері за допомогою атомарного кисню синглетної конфігурації [1,2]:



Нітроген геміоксид, який утворюється за реакцією (2), може далі окиснюватись до цільового нітроген оксиду та відновлюватись знову до азоту майже з рівними селективностями [3]:



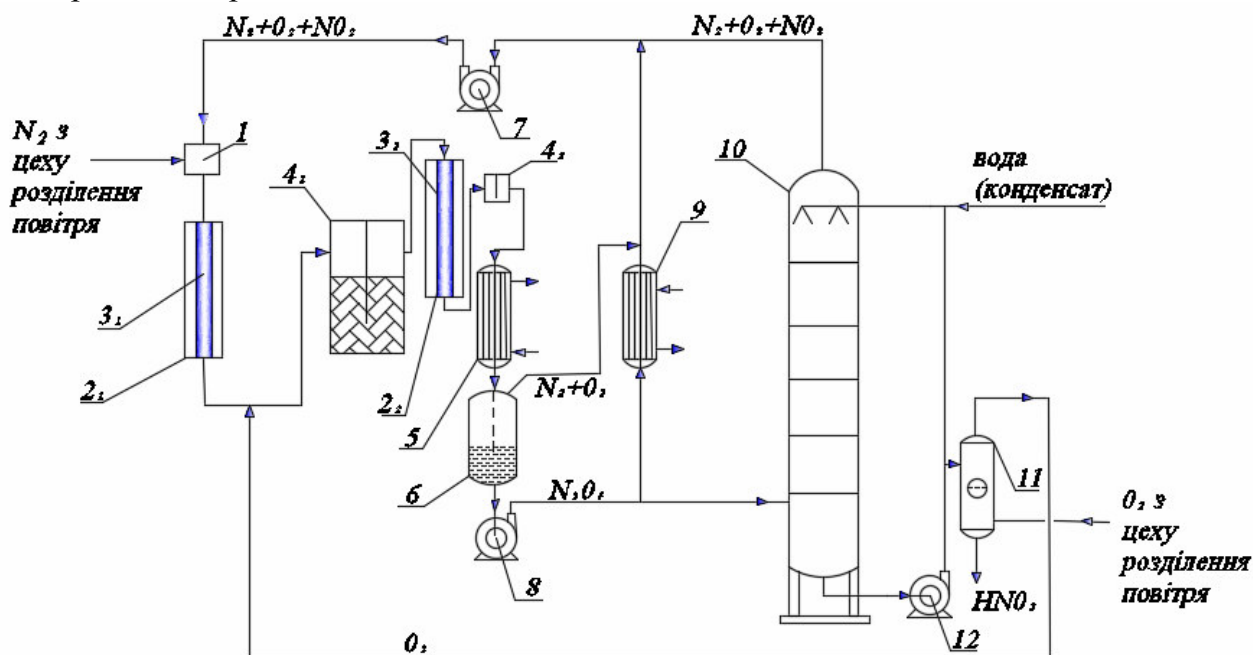


Джерелом синглетного атому кисню серед доступних окисників може бути нітроген диоксид, здатний до двохфотонного поглинання з переходом у збуджені стани та утворенням $\text{O}(^1\text{D})$ [4]:



Вивчення процесів фотоокиснення N_2 та N_2O здійснювалось на лабораторній установці безперервної дії у кварцових реакторах при опроміненні газових сумішей ртутними лампами ПРК-2 (діапазон довжин хвиль 365-579 нм). Приріст кількості NO_2 , що утворюється від окиснення азоту повітря при опромінюванні, складав до 18%, що значно перевищує відомі досягнення зв'язування азоту різними методами (2-8%).

На рис. наведено технологічну схему безвідходного фотохімічного виробництва неконцентрованої нітратної кислоти окисненням N_2 .



Газова суміш $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ в необхідному співвідношенні готується у змішувачі поз.1, куди молекулярний азот дозується з цеху розділення повітря, тобто інертні домішки аргону відсутні, що дозволить нітрозні гази, які не поглинулися при абсорбції, повернути на стадію окиснення N_2 , і стадія каталітичної очистки відкидних газів виключається. У трубці поз.2₁, що виготовляється з кварцу, реакційна газова суміш опромінюється ртутними лампами поз.3₁, де в результаті фотоокиснення N_2 збудженими частками утворюється NO за послідовністю реакцій (5,6,2,3).

На виході з реактора опромінення поз.2₁ виходить суміш газів $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$. У доокиснювачі поз.4₁ нітроген оксид NO окиснюється у NO_2 киснем, який дозується також з цеху розділення повітря. Далі у кварцовій трубці поз.2₂ в результаті опромінення суміші газів $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ ртутною лампою поз.3₂ проходить окиснення N_2O за реакціями (5,7,8):



Суміш газів $\text{NO} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ з реактора поз.2₂ йде у окиснювач поз.4₂ і перетворюється у суміш $\text{NO}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$, яка охолоджується у холодильнику-конденсаторі поз.5, де NO_2 конденсується у рідкий N_2O_4 та в сепараторі поз.6 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ відокремлюється від N_2O_4 . Гази направляються на циркуляцію в змішувач поз.1 через газодувку поз.7, а рідкий N_2O_4 насосом поз.8 подається у теплообмінник поз.9 та в колону абсорбції поз.10. У теплообміннику поз.9

частина рідкого N_2O_4 розкладається до газоподібного NO_2 і далі через газодувку поз.7 йде на циркуляцію у змішувач поз.1. У колоні поз.10 рідкий N_2O_4 і газоподібний NO_2 реагують з водою і утворюють нітратну кислоту. Для набуття товарного виду нітратна кислота з низу абсорбційної колони поз.10 подається у колону видування розчинених нітрозних газів поз.11 за допомогою кисню, що надходить з цеху розділення повітря. Знизу колони поз.11 нітратна кислота видається споживачеві.

Таким чином, технологія одержання нітратної кислоти буде відрізнятися від існуючої відсутністю стадії окиснення аміаку, але доповнена вузлами змішування NO_2 з повітрям у заданому співвідношенні та фотоокиснення суміші, а також конденсації NO_2 у N_2O_4 . Частка сконденсованого N_2O_4 рециркулює на стадію фотоокиснення, а решта направляється на абсорбцію та видування нітроген оксидів.

Сировиною для такого процесу можуть бути як азот та кисень, очищені від аргону, так і атмосферне повітря (але за наявності системи каталітичної очистки відкидних газів).

Література:

1. JPL Publication 10-06 "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies" [Електронний ресурс] / National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology, Pasadena, California – Режим доступу: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL%2010-6%20Final%2015June2011.pdf> – Evaluation Number 17, 2011.
2. Леонтьев А.В. Современная химия оксида азота (I) / А.В. Леонтьев, О.А. Фомичева, М.В. Проскурнина, Н.С. Зефиров // Успехи химии. – 2001. – Т. 70 (2). – С. 107-121.
3. Kummer W. In situ Bildung von Distickstoffoxid in der Atmosphäre: Diodenlaserspektroskopische Laboruntersuchung zu Bildungsprozessen und Berechnung der globalen Quellstärken / Diss. zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften dem Fachbereich Chemie – Universität GH Essen, 1999. – 147 p.
4. Crowley J.N. OH formation in the photoexcitation and of NO_2 beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor / J.N. Crowley, S.A. Carl // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Т. 101 (23). – P. 4178-4184.